

IFW

PATENT
2429-1-028

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*
SERIAL NO. : 10/735,597 Art Unit: 1754
FILED : December 12, 2003
FOR : BIMETALLIC CATALYST FOR THE TREATMENT OF
WATER CONTAINING NITRATES

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on February 28, 2005.

Lois A. Snure
(Name of Depositor)

Lois A. Snure 2/28/05
Signature and Date

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Spain	200101471	June 15, 2001

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

This Page Blank (uspto)

PATENT
2429-1-028

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly
requested.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive script that reads "J. David Smith". The signature is written in dark ink and is positioned above a horizontal line.

J. David Smith
Attorney for Applicant
Registration No. 39,839

KLAUBER & JACKSON
411 Hackensack Avenue
Hackensack, NJ 07601
(201)487-5800

This Page Blank (uspto)



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, TURISMO
Y COMERCIO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200101471, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 15 de Junio de 2001.

Madrid, 30 de Abril de 2004

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

CARMEN LENCE REIJA

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

P 2 0 0 1 0 1 4 7 1

NUMERO DE SOLICITUD	
Registre General	
FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.	
ENTRADANº 9283	

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD	FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M. 13:40
(3) LUGAR DE PRESENTACION		CODIGO
Valencia		46

(4) SOLICITANTES(S)	APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA	NOMBRE	DNI
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS			

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE	
DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n	TELEFONO 96 387 74 09
LOCALIDAD VALENCIA	CODIGO POSTAL 46022
PROVINCIA VALENCIA	CODIGO PAIS ES
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA	CODIGO NACION ES
NACIONALIDAD ESPAÑOLA	

(6) INVENTORES	(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR	(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD	COD. NACION
CORMA CANÓS	AVELINO	ESPAÑOLA	ES
PALOMARES GIMENO	ANTONIO EDUARDO	ESPAÑOLA	ES
PRATO MORENO	JOSE GREGORIO	ESPAÑOLA	ES

(9) TITULO DE LA INVENCION
UN CATALIZADOR BIMETÁLICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS QUE CONTIENEN NITRATOS

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO
--	---

(11) EXPOSICIONES OFICIALES	FECHA
LUGAR	

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	COD. PAIS	NUMERO	FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO
--	---

(14) REPRESENTANTE	APELLIDOS	NOMBRE	CODIGO
DOMICILIO	LOCALIDAD	PROVINCIA	COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN	FIRMA DEL FUNCIONARIO
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION	FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa dence-sión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.	

1. O.E.P.M. Expediente

ESPAÑOLA DE PATENTES

OFICINA



Y MARCAS

DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12)

PATENTE DE INVENCION

(21)

NUMERO DE SOLICITUD

P200101471

(22)

FECHA DE PRESENTACION

(71) SOLICITANTE (S)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n

VALENCIA

46022

VALENCIA

(72) INVENTOR (ES) CORMA CANÓS

AVELINO

PALOMARES GIMENO

ANTONIO EDUARDO

PRATO MORENO

JOSE GREGORIO

(73) TITULAR (ES)

(11) N.º DE PUBLICACION

(45) FECHA DE PUBLICACION

(62) PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51) Int. Cl. 7^a B01J 23/89, C02F 1/70

(54) TITULO

UN CATALIZADOR BIMETÁLICO PARA EL TRATAMIENTO DE
AGUAS QUE CONTIENEN NITRATOS

(57) RESUMEN

UN CATALIZADOR BIMETÁLICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS QUE CONTIENEN NITRATOS

Un catalizador que permite mediante una reacción de reducción a temperatura ambiente, la eliminación de nitratos y nitritos en aguas. El catalizador está formado por la combinación de un metal noble y un metal no noble soportados o incorporados a la estructura de un soporte que, en forma elemental y anhidro, tienen la fórmula $XYMgAl$, en la que X es al menos un metal noble, Y es al menos un metal no noble, Mg es magnesio, Al es aluminio, formando Mg y Al preferentemente la estructura de una hidrotalcita o de un óxido mixto proveniente de una hidrotalcita.

TÍTULO DE LA INVENCION
UN CATALIZADOR BIMETÁLICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
QUE CONTIENEN NITRATOS

CAMPO DE LA TÉCNICA

5 La presente invención pertenece al campo de los catalizadores, particularmente al de los catalizadores bimetálicos, útiles en la depuración de aguas naturales por eliminación catalítica de los nitratos y nitritos presentes.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION**

La contaminación de aguas naturales por nitratos, es uno de los problemas más importantes que han surgido en los últimos años en prácticamente todos los países del mundo. El aumento de la concentración de nitratos en agua, está
15 directamente relacionado con el uso masivo de fertilizantes en el campo y con los residuos generados por granjas de animales, lo que ha producido un importante problema de contaminación en aguas naturales.

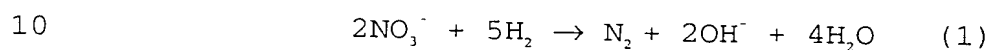
Los nitratos son iones estables y altamente solubles
20 en agua, que pueden ser eliminados por tratamientos físico-químicos como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la electrodiálisis. Sin embargo, estas técnicas acaban generando una disolución concentrada con estos iones, siendo necesario por tanto el empleo de otras
25 técnicas más respetuosas con el medio ambiente [A. Kapoor and T. Viraraghavan, J. Environ. Eng., 123 (4), 371 (1997)].

Otra posibilidad de eliminar nitratos de las aguas, consiste en el empleo de tratamientos biológicos. No
30 obstante, estas técnicas no son aplicables para aguas naturales pues podrían ocasionar una contaminación bacteriológica de las mismas, generar residuos orgánicos y aumentar la demanda de cloro del agua depurada.

Ello ha llevado a la búsqueda de procesos que
35 permiten convertir directamente los nitratos en nitrógeno

de una forma directa y barata, lo cual se podría conseguir mediante la hidrogenación catalítica de nitratos en soluciones acuosas.

Las técnicas catalíticas convencionales pretenden
 5 reducir los iones nitrato presentes en el agua, empleando, por ejemplo, hidrógeno como agente reductor sobre un catalizador sólido. El proceso de reducción puede ser representado por la reacción global:



en la que los nitratos son selectivamente convertidos a nitrógeno, sin generar residuos sólidos o líquidos y operando a temperatura ambiente. Sin embargo, esta
 15 reacción pasa por un intermedio, que es la formación de iones nitrito, que pueden dar lugar a una reacción secundaria que lleva a la formación de amoníaco, que es un producto indeseable en las aguas naturales [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21
 20 (1993); Pintar, A., Batista, J., Levec, J., Kajiuchi, T., Appl. Catal. B:Environ. 11, 81 (1996)]

Respecto al catalizador, un estudio pormenorizado de la reacción indica que los nitritos pueden ser fácilmente eliminados con cualquier catalizador de hidrogenación,
 25 pero es necesario añadir un segundo cocatalizador para lograr la reducción de nitratos a nitritos [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993)]. El catalizador de hidrogenación que presenta una mayor actividad para la reducción de nitritos sin generar
 30 amoníaco es el Pd seguido del Pt y a mayor distancia el Rh, Ir y Ru [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993)]. Esto lleva a que el paladio sea el metal principalmente utilizado. No obstante hay que considerar, como se ha dicho antes, que para
 35 lograr eliminar los nitratos es necesario añadir un

segundo metal activo. Diferentes metales (Fe, Co, Pt, Ni, Ag y Cu) han sido estudiados [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993); Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Strauss, G., DE 3906781; U. Prüsse, M. Hälhein, J. Daum, K. D. Vorlop, Catal. Today, 55, 79 (2000); Pintar, A., Levec, J., SI 9500357], observándose que los mejores resultados en la eliminación de nitratos formando una cantidad mínima de amoniaco, se conseguían con un catalizador bimetalico de Pd-Cu de relación 4:1, en el que el soporte era inicialmente impregnado con la fase cobre y sobre ésta se añadía la fase de paladio [Batista, J., Pintar, A., Ceh, M., Catal. Letters 43, 79 (1997)].

Diversos tipos de soporte [Gasparovicova, D., Kralik, M., Hronec, M., Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 502 (1999); Lecloux, A.J., Cat. Today 53, 23 (1999)] han sido utilizados: alúmina, sílice, polímeros aniónicos, etc. siendo los más adecuados, aquellos que presentan una mayor superficie específica y que tienen un diámetro y volumen de poro elevado, de manera que se reduzcan los problemas difusionales.

Más recientemente se ha descrito que otros metales soportados sobre alúmina como Pd-Zn, Pd-Sn y Pd-In también catalizan esta reacción, con una alta selectividad a la formación de nitrógeno, siendo el Pd-Sn el que da mejores resultados aunque a costa de una disminución del periodo de vida del catalizador [Berndt, H., Moeninnich, I., Luecke, B., Hahnlein, M., Vorlop, K.D., EuropaCat-3, Vol. 1, 38412; U. Prüsse, MN. Kröger, K.D. Vorlop, Chem. Ing. Technik 69, 93 (1997)]. Otros sistemas estudiados consisten en catalizadores Pd-Cu preparados por impregnación de soportes de zirconia o titania, presentando el sistema Pd-Cu-TiO₂ una mayor actividad y generando [Centi, G., Modafferi, V., Perathoner, S., European Research Conference: Natural waters and water

Technology. Catalytic Science and Technology for water, October 1998] una menor concentración de nitritos.

Finalmente otra posibilidad descrita es el empleo de ácido fórmico como agente reductor, ya que los iones formiato generados actuarían como tampón [U. Prüsse, MN. Kröger, K.D. Vorlop, Chem. Ing. Technik 69, 87 (1997)], con lo que no sería necesario un control del pH. Habría además una mayor concentración local de hidrógeno sobre los centros activos, formado por la descomposición del ácido fórmico y se generaría un ambiente ácido, lo que mejoraría la selectividad y el rendimiento de la reacción. Sin embargo tiene el inconveniente de que sería necesario un control muy estricto de las aguas para evitar una contaminación por ácido fórmico, que puede ser mucho más peligrosa.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención pretende superar los inconvenientes de los tratamientos convencionales de aguas que contienen nitratos, mediante un catalizador para la reducción de nitratos en aguas en el que se ha visto que de forma sorprendente la presencia de un soporte con una estructura de Mg/Al y especialmente con una estructura de hidrotalcita en la formulación del catalizador global produce un catalizador muy activo, selectivo y estable.

Así la presente invención, se refiere a un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos, que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, caracterizado porque el soporte, en forma elemental y anhidra, tiene una composición correspondiente a la fórmula



en la que

X es al menos un metal noble, seleccionado preferentemente entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh;

Y es al menos un metal no noble, seleccionado preferentemente entre Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co;

Mg es magnesio;

Al es aluminio.

5 En el catalizador según la invención, Mg y Al preferentemente forman una estructura de hidrotalcita.

De acuerdo con la invención, los metales pueden haber sido incorporados a la estructura de hidrotalcita por impregnación o durante la etapa de síntesis de la
10 hidrotalcita.

Asimismo, el o los metales no nobles pueden haber sido incorporados a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, en cuyo caso el o los metales nobles han sido incorporados por
15 impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

En una realización del soporte, Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por
20 calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas. Según esta realización, al menos un metal noble y al menos un metal no noble pueden haber sido incorporados a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de
25 síntesis de la hidrotalcita. En otra realización del soporte, el o los metales no nobles han sido incorporados en la estructura de del precursor durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, en cuyo caso el o los metales
30 nobles han sido incorporados por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

El catalizador de la presente invención es útil para procesos de tratamientos de aguas en los que los nitratos se eliminan en fase líquida, y que comprenden reducir
35 los nitratos a nitrógeno empleando un agente reductor,

como puede ser, por ejemplo, hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.

La hidrotalcita está formada por una estructura laminar cuya estructura puede considerarse derivada de la de brucita, $Mg(OH)_2$, en la que algunos de los átomos de magnesio coordinados octaédricamente por grupos OH y que forman una lámina bidimensional infinita, han sido sustituidos por metales trivalentes (en este caso Al^{3+}), generándose así un exceso de carga positiva en la lámina que ha de ser compensada por aniones (CO_3^{2-} normalmente) que se sitúan en el espacio interlaminar. Las láminas se apilan unas sobre otras, dando lugar a la estructura laminar de estos compuestos.

La hidrotalcita puede prepararse, por ejemplo, por coprecipitación de una disolución conteniendo los metales adecuados en forma de sales solubles, preferentemente nitrato de aluminio y nitrato de magnesio, con una disolución alcalina formada por una mezcla de hidróxidos y carbonatos alcalinos, preferentemente NaOH y Na_2CO_3 , en concentración suficiente para lograr la precipitación total de los metales de la primera solución.

Las dos soluciones se mezclan vigorosamente. Los geles resultantes se envejecen entre 3 y 20 horas, a una temperatura comprendida entre 20 y 250°C.

Después del envejecimiento, los productos se filtran y lavan hasta que el filtrado tenga un pH entre 6.8 y 7.5. Finalmente el producto se calcina a una temperatura superior a los 300°C.

Otros diferentes procedimientos de preparación de hidrotalcita han sido publicados en la literatura [Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., Catal. Today, 11 173 (1991); Miyata, S., Clays Clay Miner., 28, 50 (1980); Allmann, R., Jepsen, H.P., Neues Jahrb. Min., Monatsch., 544 (1969); Reichle, W.T., Chemtech, January 58 (1986)].

Sobre una base de hidrotalcita se impregna el metal

noble, preferentemente Pd, Pt, Ru, Ir o Rh y el metal no noble, preferentemente Cu, Sn, Zn, In, Ni, Fe, Ag o Co. Estos metales se incorporan por impregnación a temperatura entre 10 y 100°C, y preferentemente entre 15 y 80°C, sobre la hidrotalcita a partir de una solución acuosa de una sal soluble, que al ser calcinada produce el óxido correspondiente sobre la hidrotalcita. El porcentaje de óxido de metal noble respecto a la mezcla obtenida se encuentra entre el 0.1 y el 30% en peso, preferentemente entre 0.5 y 15% en peso. El porcentaje de metal no noble preferido se sitúa en el rango del 0.05% al 10% en peso.

Uno o los dos metales también se pueden incorporar a la hidrotalcita añadiendo una sal soluble del metal a la solución que contenía las sales de Mg y Al durante la etapa de síntesis. En este caso las concentraciones se ajustan para obtener las proporciones deseadas de metales en el catalizador final. Así, por ejemplo si se quiere incorporar cobre a la estructura de la hidrotalcita, se añade a la disolución de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio, la cantidad necesaria de un compuesto de cobre, como por ejemplo el nitrato de cobre, para obtener la cantidad de cobre deseada en el producto final.

En el caso de que los componentes metálicos se depositen por impregnación, se puede utilizar como soporte la hidrotalcita sintetizada, o preferentemente, la hidrotalcita calcinada a una temperatura entre 350°C y 800°C durante un periodo entre 1 y 20 horas, y más preferentemente la hidrotalcita calcinada entre 400 y 600°C, durante un periodo entre 1 y 12 horas. La calcinación se lleva a cabo en presencia de aire y preferentemente en ausencia de CO₂.

Cuando uno de los componentes metálicos se incorpora durante la etapa de síntesis, el segundo metal puede incorporarse por impregnación sobre la estructura de hidrotalcita o preferentemente sobre la estructura

resultante de calcinar la hidrotalcita de síntesis siguiendo las condiciones de calcinación descritas arriba.

En el caso de que todos los componentes metálicos se introdujeran durante la etapa de síntesis, el material
5 resultante puede utilizarse como catalizador o preferentemente calcinarse según las condiciones descritas más arriba antes de ser utilizado como catalizador.

El material es adecuado para el tratamiento de aguas que contienen nitratos y nitritos, en particular para
10 eliminar los nitratos presentes en aguas naturales. El catalizador en presencia de un agente reductor preferentemente hidrógeno o una fuente de hidrógeno como por ejemplo, hidrocarburos disueltos en nitrógeno, reduce los nitratos a nitrógeno, formando una cantidad mínima de
15 amoníaco.

EJEMPLOS

A continuación se describirán algunos ejemplos de realización de la invención. En algunos de los ejemplos se
20 hará referencia a los dibujos que forman parte integrante de la presente memoria descriptiva, y en los que

la **figura 1** muestra la concentración de nitratos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4;

25 la **figura 2** muestra la concentración de nitritos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4; y

30 la **figura 3** muestra la concentración de amonio frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4.

Ejemplo 1.

35 **Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado**

sobre una hidrotalcita de relación $\text{Mg:Al} = 3:1$.

Se prepara 850 ml de una solución acuosa (A) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 1.125 M en $\text{Mg}(\text{II})$ y 0.375 M en $\text{Al}(\text{III})$ y una solución acuosa (B) : 3.375 M de NaOH y 1 M de Na_2CO_3 . Ambas se mezclan mientras se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.

A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C y se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es de 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C , siendo el área BET de $178\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Una vez obtenida la hidrotalcita de relación $\text{Mg:Al} = 3:1$ que va a ser empleada como soporte, se procede a la impregnación a volumen de poro de la cantidad de cobre necesaria para obtener un 1.5% en peso de cobre. Después de impregnada se seca y calcina a 500°C . Sobre la muestra calcinada se deposita, por impregnación a volumen de poro, la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de Pd. Después se seca y calcina a 500°C .

20 Ejemplo 2.

Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita de relación $\text{Mg:Al} = 4:1$.

Siguiendo el mismo procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se prepara un catalizador a partir de una disolución (A): 1.2 M en $\text{Mg}(\text{II})$ y 0.3 M en $\text{Al}(\text{III})$ y una disolución (B) acuosa 3.33 M de NaOH y 1M de Na_2CO_3 .

Después de envejecer, filtrar, lavar y calcinar de la forma descrita en el ejemplo 1 se obtiene un material con un área superficial de $165\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Una vez obtenida la hidrotalcita de relación $\text{Mg:Al} = 4:1$ que va a ser empleada como soporte, se procede tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para conseguir sobre este soporte un 5% de Pd y un 1.5% de Cu.

Ejemplo 3.

Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita de relación Mg:Al:Cu = 2.4:1:0.034.

- 5 Se prepara 850 ml de una solución acuosa (A) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 1.05 M en Mg(II), 0.435 M en Al (III) y 0.015 en Cu (II) y una solución acuosa (B) : 3.435 M de NaOH y 1 M de Na_2CO_3 . Ambas se mezclan mientras se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.
- 10 A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C, se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es de 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C, siendo el área BET de $170\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y el contenido de cobre de un 1.5% en peso.
- 15 Una vez obtenida la hidrotalcita Mg:Al:Cu, se procede a la impregnación a volumen de poro de la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de paladio. Después de impregnada se seca y calcina a 500°C.

20

Ejemplo 4.

Utilización del catalizador del ejemplo 1 para eliminar nitratos.

- 25 El catalizador del ejemplo 1 es utilizado para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos. El material es primero reducido en flujo de hidrógeno a 500°C durante 2 horas y posteriormente hidrogenado en fase líquida durante 60 minutos a temperatura ambiente. En este ejemplo se emplean 0,8 g de catalizador para
- 30 intentar eliminar los nitratos presentes en 600 ml de una disolución con una concentración de nitratos de 90 mg/l. La reacción se deja transcurrir durante 2 horas observándose en las figuras 1, 2 y 3 la evolución en la concentración de nitratos, nitritos y NH_4^+ durante la
- 35 reacción.

Ejemplo 5.

Utilización del catalizador del ejemplo 2 para eliminar nitratos.

- 5 El catalizador del ejemplo 2 es utilizado para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos, siguiendo el mismo proceso descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados obtenidos en las Figuras 1, 2 y 3.

10 **Ejemplo 6.**

Utilización del catalizador del ejemplo 3 para eliminar nitratos.

- 15 El catalizador del ejemplo 3 es utilizado para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos, siguiendo el mismo proceso descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados obtenidos en las Figuras 1, 2 y 3.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos, que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, caracterizado porque el soporte, en forma elemental y anhidra, tiene una composición correspondiente a la fórmula



en la que

- 10 X es al menos un metal noble;
Y es al menos un metal no noble;
Mg es magnesio;
Al es aluminio.

- 15 2. Un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque Mg y Al forman una estructura de hidrotalcita.

- 20 3. Un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal noble se selecciona entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh.

- 25 4. Un catalizador según la reivindicación 1 o 3, caracterizado porque el metal noble está presente en forma de óxido de metal noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, de 0,1 a 30% en peso, preferentemente de 0,5 a 15% en peso.

- 30 5. Un catalizador según la reivindicación 1, 3 o 4, caracterizada porque el metal noble es Pd.

- 35 6. Un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal no noble se selecciona entre Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co.

7. Un catalizador según la reivindicación 1 o 6, caracterizado porque el metal no noble está presente en forma de óxido de metal no noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, de 0,05 a 10% en peso.

8. Un catalizador según la reivindicación 1, 6 o 7, caracterizada porque el metal no noble es Cu.

10 ~~9~~10. Un catalizador según la reivindicación 2, caracterizado porque los metales están incorporados a la estructura de hidrotalcita por impregnación.

15 ~~10~~11. Un catalizador según la reivindicación 2, caracterizado porque los metales han sido incorporados a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

20 ~~11~~12. Un catalizador según la reivindicación 2, caracterizado porque al menos un metal no noble ha sido incorporado a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, y porque al menos un metal noble ha sido incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

25 ~~12~~13. Un catalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas.

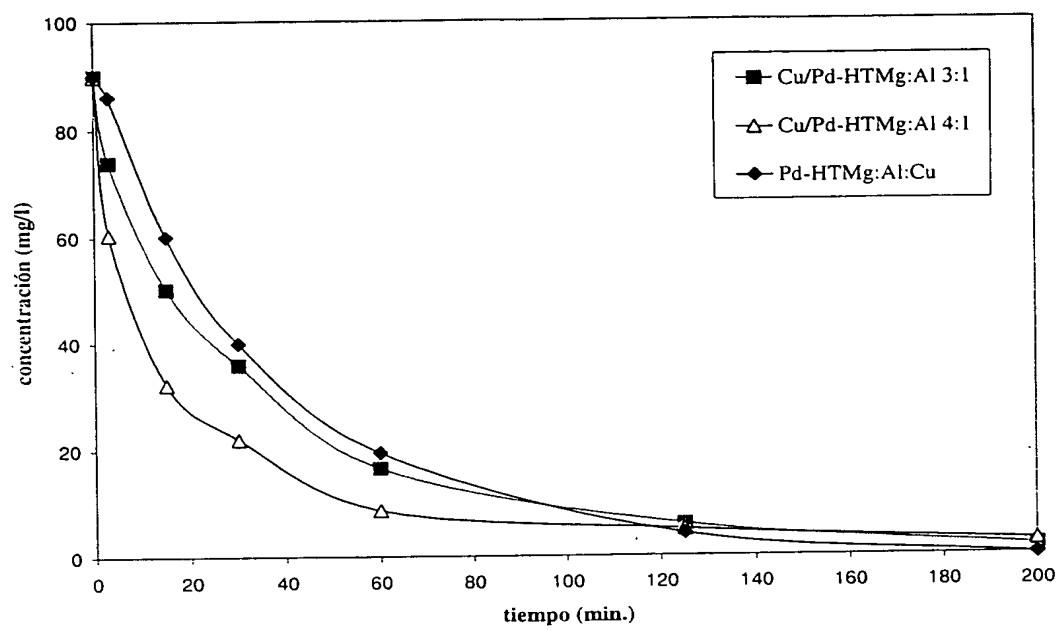
35 ~~13~~14. Un catalizador según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos un metal no noble y al menos un metal noble, han sido incorporados a la

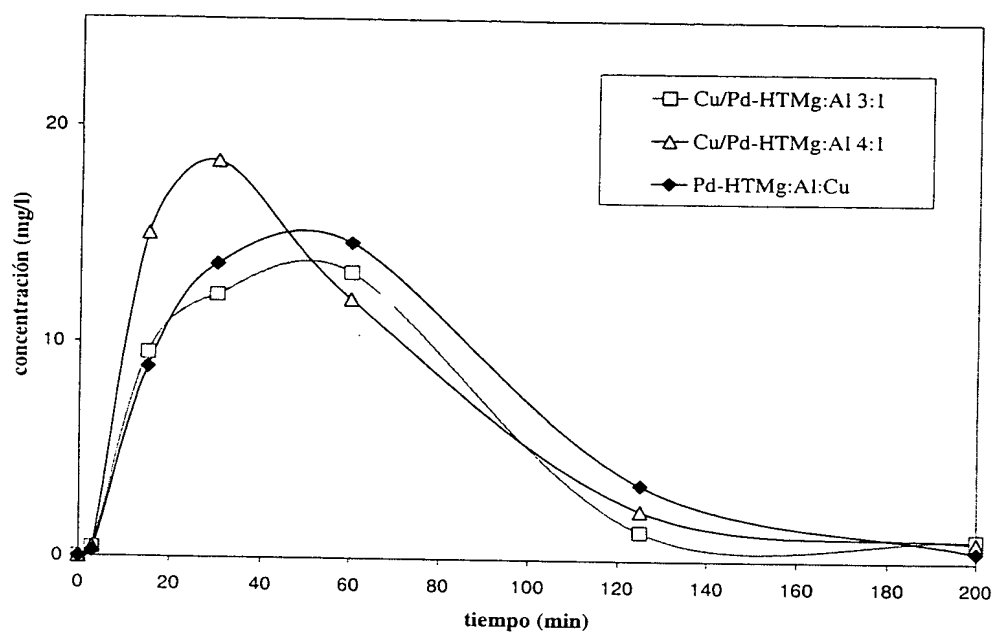
estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

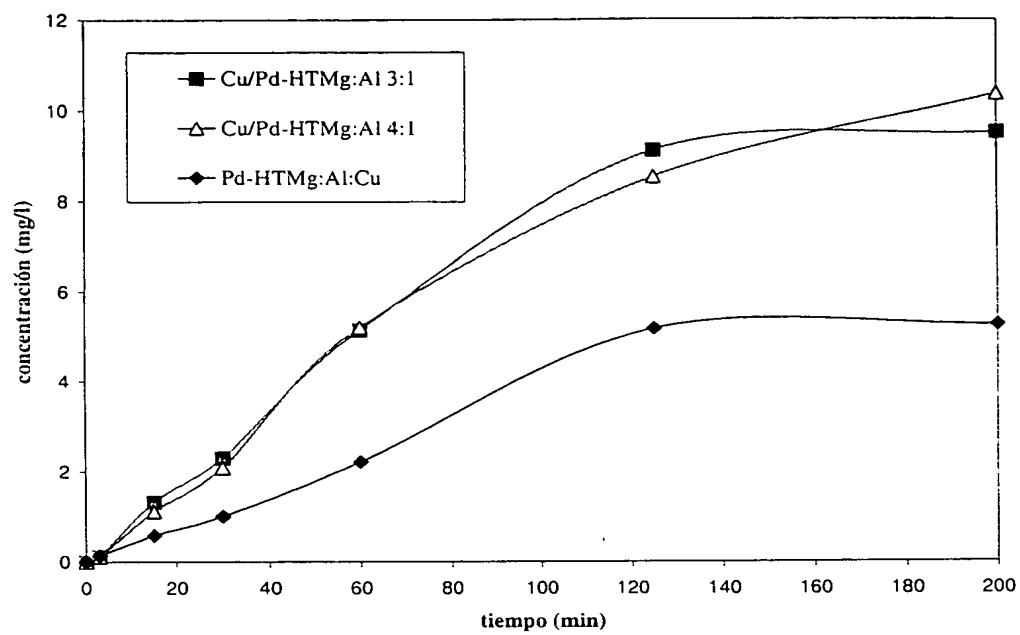
14. Un catalizador según la reivindicación 13, caracterizado porque al menos un metal no noble ha sido incorporado a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, y porque al menos un metal noble ha sido incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

15. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en un procedimiento para eliminar nitratos en fase líquida, que comprende reducir los nitratos a nitrógeno empleando un agente reductor.

16. Uso de un catalizador según la reivindicación 16, caracterizado porque el agente reductor se selecciona entre hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

This Page Blank (uspto)